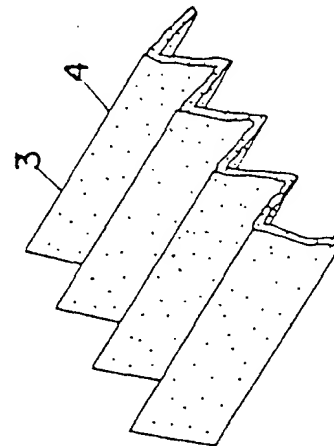


(54) DEODORIZING FILTER

(11) 3-296423 (A) (43) 27.12.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-99015 (22) 13.4.1990
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD (72) KAZUHIRO ARAKI(2)
 (51) Int. Cl⁵. B01D53/36, A61L9/16, B01D53/34

PURPOSE: To provide a deodorizing filter easy to manufacture and handy in use by a method wherein the filter is provided on at least one side thereof with crest and base parts having a zigzag cross section or the inner space of the filter is used as an air supply passage.

CONSTITUTION: A plate-like filter 3 formed of foam iron 4 is provided on at least one side thereof with crest and base parts having a zigzag cross section. For this reason, this filter has a large surface area, a low pressure loss and a satisfactory deodorizing function. As an alternative, a bottomed or bottomless cylindrical filter is formed of foam iron to use its inner space as an air supply passage. As a result, since the entire periphery of the cylindrical filter can be used effectively, it has a low pressure loss and a satisfactory deodorizing function.

**(54) MULTILAYER COMPOSITE MEMBRANE**

(11) 3-296424 (A) (43) 27.12.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-99999 (22) 16.4.1990
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) JUN KAMO(2)
 (51) Int. Cl⁵. B01D69/12//B01D71/54

PURPOSE: To obtain a multilayer composite membrane low in resistance to permeation and excellent in mechanical strength by interposing a porous layer between a porous layer having a relatively large-diametered pore and voids and a membranous separating layer.

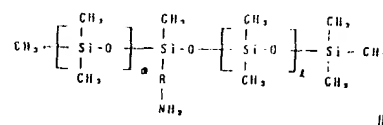
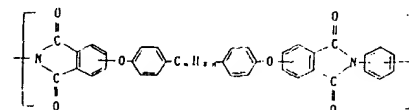
CONSTITUTION: There is obtained a composite membrane consisting of a separating layer A having a separating function (silicone rubber, poly 4-methylpentene-1, etc., are used for a polymer A' contained in the layer A), the porous layers B which are arranged on both the sides of the separating layer A and consist of a crystalline polymer B' (polyethylene, polyvinylidene fluoride, etc., are used for crystalline polymers B' and C') and the porous layers C having a larger pore size in diameter than the porous layer B and are arranged on both the sides of the porous layer B and which consist of a crystalline polymer C'. The porous layers B and C have a pore size of 0.005-0.1 μm and 0.1-2.0 μm , a voids of 20-70% and 30-90% and a membrane thickness of 1.0-10 μm and 5-100 μm , respectively. This multilayer composite membrane is low in resistance to permeating substances and excellent in mechanical strength.

(54) SILICON-MODIFIED POLYETHER IMIDE AND SELECTIVITY GAS-PERMEABLE MEMBRANE

(11) 3-296425 (A) (43) 27.12.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-96294 (22) 13.4.1990
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) YOSHIO MURASHIGE
 (51) Int. Cl⁵. B01D71/64, B01D71/70, C08G77/455, C08G81/00

PURPOSE: To obtain the membrane having an excellent character of selective gas permeability by a method wherein the membrane consists mainly of silicon-modified polyether imide, the product of reaction between a specific polyether imide and a specific modified polydimethylsiloxane.

CONSTITUTION: The subject membrane consists mainly of the silicon-modified polyether imide produced by reaction between the polyether imide having the repeating unit represented by the general formula I (wherein n is an integer of 1-7) and the modified polydimethylsiloxane having the repeating units of dimethylsiloxane represented by the general formula II (wherein R is 1-6C alkylene group, m is an integer not less than 5, l is an integer not less than 1 and the number of primary amino group is one per one polymer molecule) and the primary amino group in the side chain. This reaction product is dissolved in chlorine solvents such as dichloromethane and chloroform to form the membrane. This selectively gas-permeable membrane has an excellent selective gas permeability and heat resistance, solvent resistance and a high strength.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-296424

⑬ Int. Cl.⁵
B 01 D 69/12
// B 01 D 71/54

識別記号 庁内整理番号
8822-4D
8822-4D

⑭ 公開 平成3年(1991)12月27日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 多層複合膜

⑯ 特 願 平2-99999

⑰ 出 願 平2(1990)4月16日

⑱ 発 明 者 加 茂 純 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
研究所内
⑱ 発 明 者 内 田 誠 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
研究所内
⑱ 発 明 者 平 井 孝 之 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
研究所内
⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

明 細 書

1 発明の名称

多層複合膜

2 特許請求の範囲

- (1) 分離機能を有する分離層A、分離層Aの両側に配置された結晶性重合体B'からなる多孔質層B、及び多孔質層Bの空孔より大きい孔径の空孔を有する多孔質層であつて多孔質層Bの両側に配置された結晶性重合体C'からなる多孔質層Cからなる多層複合膜。
- (2) 多孔質層Bの空孔の孔径が0.005～0.1 μm、空孔率が20～70%、膜厚が10～100 μmであり、多孔質層Cの空孔の孔径が0.1～2.0 μm、空孔率が30～90%、膜厚が5～100 μmであることを特徴とする請求項第1項記載の多層複合膜。
- (3) 結晶性重合体B'及びC'が同種であつて、結晶性重合体B'の分子量が結晶性重合体C'の分子量より大きいことを特徴とする請求項第1項記載の多層複合膜。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ガス分離や溶剤分離等に用いられる多層複合膜に関するものである。

(従来の技術)

物質を分離精製する技術は昔から数多くの方法が開発され改良を重ねられてきた。膜分離技術もその一つであるがその改良の経過を見ると優れた膜素材の開発及び効率を高めるための薄膜化技術の開発が大きな技術の流れである。薄膜化技術の一つの方向として多孔質の基板の上にコート法や蒸着法によつて薄膜を形成させる方法も盛んに行われているが、多孔質基板上にコートするためには基板の細孔に薄膜材料が侵入して実質的な薄膜が得られない点が問題である。

また、この現象を避けるために多孔質基板を予め溶解性物質で細孔を埋めておいて表面に薄膜層を形成したあとに多孔質基板内の溶解性物質を溶出する方法もあるが、物質を薄膜層が得られなくまた傷つきやすいという問題を有して

いる。

このようにピンホールの発生、膜厚の不均一さ、耐久性がないなどの問題からなかなか実用化が難しい状況にある。

分離膜層を薄層化した工業的に製造できる膜構造の製造法として溶融紡糸、延伸法による多層複合中空糸膜が知られているが(特開昭62-1404号公報)、このような多層複合膜においては分離膜層の透過速度を高くするためには分離膜層を薄層化すると共に、分離膜層への透過を妨げる多孔質層の孔径、空孔率、膜厚を最適に設定することが重要である。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、特開昭62-1404号公報には多孔質層の孔径、膜厚、及び空孔率の最適条件については具体的に開示されていない。

即ち、分離膜層の機能を充分発現するためには多孔質層の空孔の孔径は小さく、空孔率は大きく、膜厚は薄くすることが好ましく、また分離膜層の欠陥発生を防ぐためにも多孔質層の孔

ロアルキル系フッ素含有重合体、ポリウレタン系重合体、エチルセルロース等のセルロース系重合体、ポリフェニレンオキサイド、ポリ4-ビニルピリジン及びこれら重合体素材からなる共重合体あるいはブレンド体があげられる。

多孔質層B及びCを構成する結晶性重合体B'及びC'としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1等ポリオレフィン系、及びポリフッ化ビニリデン、テトラフロロエチレン等の結晶性重合体を挙げることができる。又、結晶性重合体B'及びC'の組合せは特に限定されないが、膜層性を考慮すれば同種の物であることが好ましい。

本発明の多層複合膜において多孔質層Bは分離層Aを薄膜状物としてかつ多孔質層Cの空孔のサイズと空孔率を大きいものとして提供することを可能とするものであり、重要な役割を有している。

分離層Aは分離機能を有する部分であり、透過速度を高い値に維持するには薄膜であること

は小さくすることが好ましい。ところが孔径を小さくすると空孔率は低下するという問題があり、適度な孔径と空孔率を有する多孔質構造を設定することは非常に難しい状況にある。

本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、分離膜層の機能を充分発現させるため特に透過速度を向上させるための多孔質層の構造を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の要旨は、分離機能を有する分離層A、分離層Aの両側に配置された結晶性重合体B'からなる多孔質層B、及び多孔質層Bの空孔より大きい孔径の空孔を有する多孔質層であつて多孔質層Bの両側に配置された結晶性重合体B'からなる多孔質層Cからなる多層複合膜にある。

分離機能を有する分離層Aの重合体A'としてはシリコンゴム、シリコンとポリカーボネートの共重合体等のシリコン系重合体、ポリ4-メチルペンテン-1、リニアローデンシテイポリエチレン等のポリオレフィン系重合体、パーフ

が好ましく、その厚みは $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。一方、この層の厚みの下限値は特に限定されないが、およそ $0.005\mu\text{m}$ 程度以上であることが好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 程度以上であることがより好ましい。

分離層Aの分離機能を膜欠陥の発生がない状態で充分発現でき、更に分離層Aの分離機能発現のための抵抗にならないような多孔質構造とするためには多孔質層Bの空孔の孔径は $0.005\sim 0.1\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 、空孔率は $20\sim 70\%$ 、好ましくは $30\sim 60\%$ 、膜厚は $1.0\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $1.0\sim 5.0\mu\text{m}$ である。多孔質層Bの空孔の孔径が $0.005\mu\text{m}$ 以下では分離対象物質の透過抵抗が大きく、又、 $0.1\mu\text{m}$ 未満では分離層Aに欠陥が多いものとなりやすい。空孔率が 20% 未満では分離層Aの有効膜面積が著しく小さくなり、 70% 以上では孔径 $0.1\mu\text{m}$ 以下のものが得られ難い。膜厚が $1.0\mu\text{m}$ 未満のものは実質的に製造が難しく、 $10\mu\text{m}$ を超えるものは分離対象物質の

透過抵抗が大きくなる。

多孔質層Cは分離層Aと多孔質層Bの両者をまとめて補強し強度を持たせる役割を有している。分離層Aは透過速度を高くするために非常に薄い層であり、又、多孔質層Bは分離層Aに欠陥発生を起こさせないためと分離層Aの機能発現のための抵抗にならないように、あるいは分離対象物質の透過の抵抗にならないように薄く形成されるため強度的に弱いものである。したがって複合膜全体の強度を増すために多孔質層Cが必要となる。

多孔質層Cの空孔の孔径は0.1~20 μm 、好ましくは0.1~1.0 μm 、空孔率は50~90%、好ましくは40~80%、膜厚は5~1000 μm 、好ましくは10~50 μm である。孔径が0.1 μm 未満では分離対象物質の透過抵抗が増大し、20 μm を超えると強度的に弱くなる。空孔率が50%未満では分離対象物質の透過抵抗が増大し、90%を超えると複合膜の強度保持が難しくなる。膜厚が5 μm 未満では強度的に弱くなり、

延伸によつて重合体B及びCの層に数少空孔を発生させて白化させ、続いて加熱延伸によつて孔径の拡大と孔形状の安定化を図ることができる。この間、重合体Aの層は多孔質化されないため延伸倍率の増加に比例して薄層化される。

延伸条件も特に限定されず、重合体の種類に応じて最適な条件を設定しうるが、例えば重合体B及びCとしてポリエチレンを用いる場合には、冷延伸条件としては常温下で延伸倍率を1.4~3.0倍程度とし、熱延伸条件としては、80~125℃程度の条件を採用し、全延伸倍率を20~40倍程度とする条件が採用される。

多孔質層B及びCに用いられる結晶性重合体と同種である場合、一度の溶融成形で多孔質層B及びCの空孔に孔径差をつけるためには分子量の異なる結晶性重合体を用いることができる。この場合、多孔質層Bの空孔の孔径を多孔質層Cのものより小さくするために重合体Bとしては重合体Cの分子量より高いものを用いることが好ましい。結晶性重合体が同一の溶融温度の

100 μm を超えると分離対象物質の透過抵抗が増大する。

次に本発明の多層複合膜の製造法について説明する。本発明においては五層の積層構造が形成可能な同心円状に配置された吐出口を有する多重円筒型紡糸ノズルが使用される。

ノズルの最外層及び最内層には結晶性重合体Bを供給し、中間層の部分には重合体Aとその両側を挟むように結晶性重合体Cを供給し、溶融紡糸して多層の未延伸中空糸を製造する。

紡糸条件は特に限定されず各層を構成する重合体の種類に応じて最適な条件を設定しうるが、例えば重合体B及びCにポリエチレンを用いる場合には、紡糸温度150~200℃程度、紡糸ドラフト比は100~9000程度、紡糸時のクエンチ温度は常温程度の条件が採用される。

紡糸された未延伸中空糸は、続いてアニール処理された後延伸多孔化されるが、延伸による多孔化はポリオレフィンで行われている公知の方法が採用される。即ち、常温付近での少量の

下に置かれたとき、その粘度は分子量が高い程高くなり、せん断速度が同一であれば大きなせん断応力が増えらるることになり、高分子量である程、成型時に重合体融液は高配向するため結晶サイズが小さくなる。そのため延伸によつて開孔した孔の孔径が小さくなる。

〔実施例〕

以下、実施例により説明する。

実施例1

五層構造を形成可能な同心円状に配置された吐出口を有する中空糸製造ノズルを用い、最外層と最内層(多孔質層C)の部分に密度0.968 g/cc 、M I値5.5のポリエチレン(三井石油化学機製、ハイゼックス2200J)、中間層の部分には分離層A用の重合体Aとしてセグメント化ポリウレタン(サーメダックス社製、テコフレックスBR-80A)及び多孔質層B用の重合体Bとして密度0.960 g/cc 、M I値0.9のポリエチレン(日産丸善機製、ニツサン2010)を用い、吐出温度175℃、吐出機

速度 80 cm/min、取り速度 160 m/min、ドラフト比 2000 で紡糸した。得られた糸延伸中空糸は内径が 250 μ m であり、内側から各々 30 μ m、3 μ m、0.3 μ m、3 μ m 及び 30 μ m の厚さを有する層が同心円状に配されていた。

該糸延伸中空糸を 115℃ で 1 時間アニール処理をした。更に該アニール糸を室温下で 1.8 倍延伸し、引続き 105℃ の加熱炉中で総延伸倍率が 3.5 倍になるまで熱延伸を行い、更に、120℃ の加熱炉で熱セットを行い多層複合中空糸膜を得た。

この多層複合中空糸膜は、内径が 200 μ m で内側から各々 25 μ m、2 μ m、0.2 μ m、2 μ m 及び 25 μ m の厚さを有する層が同心円状に配されていた。電子顕微鏡で観察したところ、最外層と最内層には縦断軸方向に伸びたスリット状の空孔が三次元的に連通した空孔が確認された。又、水銀ポロシメーターで測定したところ多孔質層 B の孔径は 0.6 μ m であり、空孔率は 65% であった。多孔質層 B' の孔径は 0.05 μ m

であり、空孔率は 40% であった。又、酸素富化能を測定したところ酸素透過速度は 3.0×10^{-5} ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)、窒素透過速度は 1.1×10^{-5} ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) であり、酸素選択性は 2.7 であった。

(発明の効果)

本発明の多層複合膜は比較的径の大きい空孔の多孔質層 C と分離層 A との間に多孔質層 B が存在するために分離層 A が薄膜状であつてかつ多孔質層 C が空孔サイズと空孔率の大きいものとして提供可能である。そしてこの多層複合膜は透過物質の透過抵抗が小さくて機械的強度が優れている。

4. 図面の簡単な説明

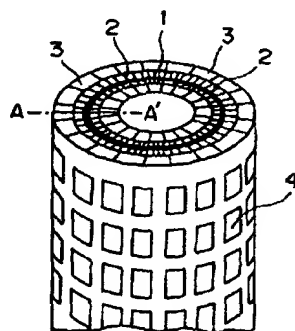
第 1 図は五層構造の多層複合中空糸膜の模式図であり、第 2 図は第 1 図の A-A' 断面の拡大模式断面図である。

- 1 分離層 A 2 多孔質層 B
3 多孔質層 C 4 空孔

特許出願人 三菱レイヨン株式会社



第 1 図



第 2 図

